

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-267868

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

H01L 31/04

(21)Application number : 05-054433

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.1993

(72)Inventor : POOPON

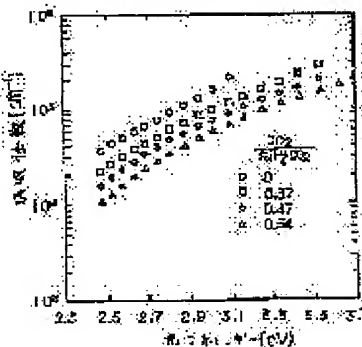
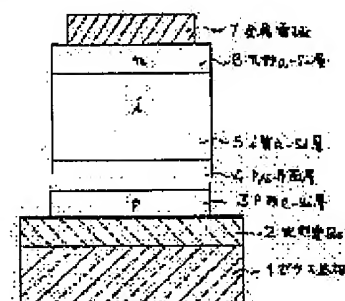
SHITSUCHIYANURITSUTSU

## (54) FORMATION OF SILICON OXIDE SEMICONDUCTOR FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To industrially form a silicon oxide semiconductor film having a low light absorption coefficient and high photoconductivity by resolving a gaseous raw material which contains at least  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{H}_2$  in a state where  $\text{CO}_2/(\text{SiH}_4+\text{CO}_2)$  becomes a specific value.

CONSTITUTION: In the method which is used for forming an  $\text{SiO}$  semiconductor film composed of a- $\text{SiO}_2$  containing a microcrystalline layer of  $\text{Si}$ , the  $\text{SiO}$  semiconductor film is formed by resolving a gaseous raw material which contains at least  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{H}_2$  in a state where  $\text{CO}_2/(\text{SiH}_4+\text{CO}_2)$  becomes  $\leq 0.6$ . At the time of decomposing the mixed gas, it is effective to generate glow discharge in the gas at a high-frequency power density of  $\geq 40\text{mW}/\text{cm}^2$ . The formed  $\text{SiO}$  semiconductor film has a absorption coefficient  $\leq 106\text{cm}^{-1}$  against light having a wavelength of  $\geq 340\text{nm}$  and photoconductivity of  $\geq 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ . In addition, it is effective, to use a p-type a- $\text{SiO}$  layer 3 or n-type a- $\text{SiO}$  layer 6 obtained by mixing a doping gas with the gaseous raw material as the window layer of a solar battery.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3047666

[Date of registration] 24.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-267868

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	FI	技術表示箇所
H01L 21/205 31/04		7376-4M	H01L 31/04	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-54433

(22)出願日 平成5年(1993)3月16日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 ボーボン シッチャヌリツ

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

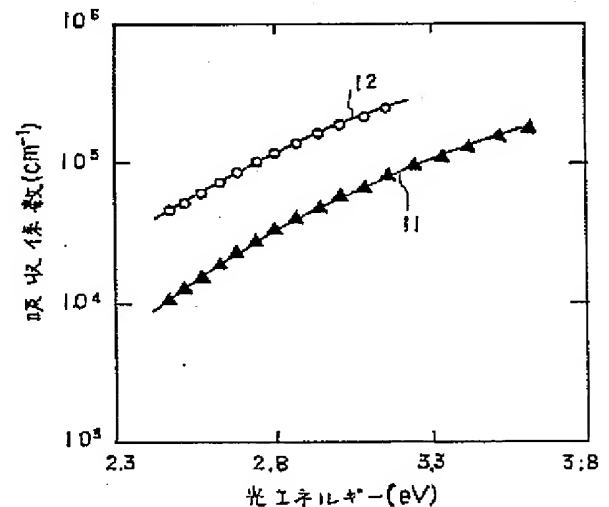
(74)代理人 弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 シリコンオキシド半導体膜の成膜方法

(57)【要約】

【目的】太陽電池の窓層として用いるために他の元素を添加してワイドギャップ化するとき低下するa-Si系膜の光導電率を向上させるために微結晶化する。

【構成】CO<sub>2</sub>の(SiH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>)に対する流量比を0.6以下とした(CO<sub>2</sub>+SiH<sub>4</sub>+H<sub>4</sub>)混合ガスを高周波パワー密度を高めてグロー放電分解すると、Siの微結晶相とa-SiO相とが混在している半導体膜を得ることができる。この膜は、10<sup>-6</sup>S/cm以上の高光導電率で、吸収係数が10<sup>6</sup>cm<sup>-1</sup>以下の低い値を示す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも $\text{SiH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  および $\text{H}_2$  を含み、 $\text{CO}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CO}_2)$  の値が0.6以下である原料ガスの分解によることを特徴とするシリコンの微結晶相を含む非晶質シリコンオキサイドよりなるシリコンオキサイド半導体膜の成膜方法。

【請求項2】混合ガスの分解のために $40\text{mW}/\text{cm}$ 以上の高周波パワー密度で原料ガス中にグロー放電を発生させる請求項1記載のシリコンオキサイド半導体膜の成膜方法。

【請求項3】得られた膜の $340\text{nm}$ 以上の波長の光に対する吸収係数が $10^6\text{ cm}^{-1}$ 以下である請求項1あるいは2記載のシリコンオキサイド半導体膜の成膜方法。

【請求項4】得られた膜の光導電率が $10^{-6}\text{ S}/\text{cm}$ 以上である請求項1、2あるいは3記載のシリコンオキサイド半導体膜の成膜方法。

【請求項5】原料ガスにドーピングガスを混合して得られたp形あるいはn形の膜を太陽電池の窓層として用いる請求項1、2、3あるいは4記載のシリコンオキサイド半導体膜の成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非晶質シリコン（以下a-Siと記す）系太陽電池の窓層として適しているシリコンオキサイド半導体膜の成膜方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】原料ガスのグロー放電分解や光CVD法により形成されるa-Siを主材料とした太陽電池は薄膜、大面積化が容易という特長をもち、低コスト太陽電池として期待されている。この種の太陽電池の構造としてはp-i-n接合を有するp-i-n型a-Si太陽電池が一般的である。図2はこのような太陽電池の構造を示し、ガラス基板1の上に、透明電極2、p形a-Si層3、p/i界面層4、i質a-Si層5、n形a-Si層6、金属電極7を順次積層することにより作製される。この太陽電池は、ガラス基板1を通して入射する光により発電が起こる。

【0003】ここで、発電に寄与するフォトキャリアは主にi層で発生し、pおよびn層はデッドレイヤーになっている。従って、図2のようにp層3から光が入射する太陽電池では、窓層にあたるp層の光吸収係数を低くし、できるだけ多くの光がi層5まで到達できるようにすることが出力を増加させる上で重要である。そのためには、p層の光学ギャップ $E_g$ を増加させて光学吸収ロスを減少させることが有効である。このような目的からp形a-Si層に、例えば特開昭56-64476号公報などで公知のように炭素原子を添加したり、特開昭57-181176号公報で公知のように窒素原子を添加したり、特開昭56-142680号公報で公知のように酸素原子を添加したり、または特開昭58-196064号公報あるいは特開昭61-2420

85号公報で公知のように酸素原子と炭素原子を添加したりすることが試みられている。

【0004】また、最近では、特開昭64-51618号公報に示すようにECR-CVD法により、あるいはTechnical Digest of the International PVSEC-3 (1987)p.49に記載されているようにプラズマCVD法により、炭素原子を添加した非晶質シリコンカーバイド（以下a-SiCと記す）膜に微結晶相を含ませることに成功している。このような膜は、a-SiC相にSiの微結晶相を含むことにより、光導電率が高くなり、電気的特性が良好である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のようにa-Si系膜にSiの微結晶相を含ませることは、ワイドギャップ化のために他元素原子を添加した場合に低下する光導電率を高めるので、太陽電池窓層としての特性を向上させるのに有望であるが、公知のa-SiC膜の微結晶化する方法は、微結晶化のための成膜条件の範囲が狭く、付着率を高めるのが困難であるなど工業化には難点がある。

【0006】本発明は、a-Si系膜のうち、酸素を含む非晶質シリコンオキサイド（以下a-SiOと記す）膜を微結晶化した、低光吸収係数で高光導電率のシリコンオキサイド（以下SiOと記す）半導体膜の工業化に適した成膜方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明のSiの微結晶膜を含むa-SiOよりなるSiO半導体膜の成膜方法は、少なくとも $\text{SiH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  および $\text{H}_2$  を含み、 $\text{CO}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CO}_2)$  の値が0.6以下である原料ガスの分解によるものとする。その場合、混合ガスの分解のために $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上の高周波パワー密度でグロー放電を原料ガス中に発生させることが有効である。また、得られたSiO半導体膜の $340\text{nm}$ 以上の波長の光の吸収係数が $10^6\text{ cm}^{-1}$ 以下であり、光導電率が $10^{-6}\text{ S}/\text{cm}$ 以上である。また、原料ガスにドーピングガスを混合して得られたp形あるいはn形の膜を太陽電池の窓層として用いることが有効である。

## 【0008】

【作用】 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ を含む原料ガスを用いて太陽電池の窓層を形成することは、前掲の特開昭61-242085号公報で公知であるが、その場合のガス流量比 $\text{CO}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CO}_2)$ の値は0.83であり、得られたa-Si膜は、酸素原子および炭素原子を含む。これに対し、 $\text{CO}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CO}_2)$ を0.6以下とした場合、特に高周波パワー密度 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上でのグロー放電分解により得られる膜では、炭素量は検出限界以下であり、微結晶化したSi層とa-SiO相とが混在しているSiO膜となつて、 $10^{-6}\text{ S}/\text{cm}$ 以上の高い光導電率で高い光吸収係数を示す。

## 【0009】

【実施例】 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ を混合し、ドーピングガスとして $\text{B}_2\text{H}_6$ あるいは $\text{PH}_3$ を添加し、各ガスの流量比を変化させて、次の成膜条件でp形およびn形の $\text{SiO}$ 膜を形成した。

$\text{CO}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CO}_2)$  0~0.6  
 $\text{H}_2 / \text{SiH}_4$  160~320  
 $\text{B}_2\text{H}_6 / \text{SiH}_4$  または  $\text{PH}_3 / \text{SiH}_4$  0.08  
 基板温度 150℃  
 圧力 0.5 Torr  
 高周波パワー密度 50 mW/cm<sup>2</sup>

図3は、ドーピングガスとして $\text{B}_2\text{H}_6$ を添加して成膜したp形の膜における340nm~500nmの波長の光に対する吸収係数のガス流量比 $\text{CO}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CO}_2)$ 依存性を表している。吸収係数は、短い波長の光に対しても $10^6 \text{ cm}^{-1}$ 以下であり、波長が長くなると減少し、また $\text{CO}_2$ 流量比が多くなるにつれて減少してくることがわかった。図4は、ドーピングガスとして $\text{PH}_3$ を添加して成膜したn形の膜における吸収係数のガス流量比依存性を表しており、p形膜と同様の傾向を示す。形成されたp形およびn形膜をESCAで分析したところ、混合する $\text{CO}_2$ の流量比の増加に伴って酸素量が増えてくることが確認された。そして、酸素量は25~40原子%であるのに対し、炭素量は1%以下の検出限界外になっていた。

【0010】図5は、光導電率のガス流量比依存性を示し、 $\text{CO}_2$ 流量の増加と共に光導電率 $\sigma_{ph}$ が低くなり、線51で示すn形の方が線52で示すp形より光導電率が高いということがわかった。そして、光導電率を $10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上に抑えるには流量比 $\text{CO}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CO}_2)$ を0.6以下とすることが必要である。このようにして得られた $\text{SiO}$ 膜についてラマン散乱を測定したところ、ラマンスpekトルにSi結晶の存在を示す $530 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが存在し、微結晶化したSi相とa-SiO相が混在していることが確認された。また、 $\text{CO}_2$ 流量比の増加と共に、 $530 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの強度が減少してくることが確認された。

【0011】図1は、光導電率 $\sigma_{ph}$ が太陽電池の窓層として用いることのできる最低限である $10^{-6} \text{ S/cm}$ 付近にある本発明の実施例による $\text{SiO}$ 膜の吸収係数を従来のp形a-SiO膜と比較したもので、線11に示す微結晶相を含むa-SiO膜の吸収係数は、広い波長域にわたって線12に示す微結晶相を含まないa-SiO膜の吸収係数の1/3になっており、同様な特性をもつn形膜と共に太陽

電池の窓層の材料として有望であることがわかった。

【0012】また、 $\text{CO}_2$ の代わりに $\text{C}_2\text{H}_2$ を用い、原料ガス以外は上記の実施例と同一の条件で成膜したところ、得られた膜の炭素の量は20原子%と少ないにもかかわらず、ラマンスpekトルはSi結晶相の存在を示す $530 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが見られず、微結晶化していないことが確認された。このことから、酸素原子と比較して炭素原子の方がシリコンの微結晶化を妨げると考えられ、ワイドギャップ化で吸収係数の減少が見られても導電率の低下により、太陽電池の窓層の材料として不適当であることがわかった。

【0013】

【発明の効果】本発明によれば、混合比を低くした $\text{CO}_2$ を酸素源として用い、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{H}_2$ との混合ガスによりa-SiOを成膜することにより、炭素を含まず、Si微結晶相を含んだa-SiO相からなる $\text{SiO}$ 膜を成膜することができた。この結果、酸素原子によりワイドギャップ化されて低吸収係数であり、かつ微結晶相の存在により導電率の高いa-Si系膜を得ることができ、p形あるいはn形の窓層としてa-Si系太陽電池に極めて有効に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例により成膜されたp形 $\text{SiO}$ 膜と従来のp形a-SiO膜との吸収係数と光エネルギーとの関係線図

【図2】本発明により成膜されるp形 $\text{SiO}$ 膜を用いることのできる太陽電池の断面図

【図3】本発明の一実施例により成膜されたp形 $\text{SiO}$ 膜の成膜時の $\text{CO}_2$ ガス流量比をパラメータとした吸収係数と光エネルギーとの関係線図

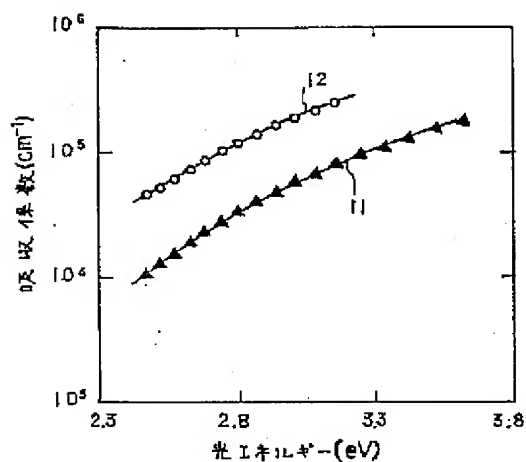
【図4】本発明の別の実施例により成膜されたn形 $\text{SiO}$ 膜の成膜時の $\text{CO}_2$ ガス流量比をパラメータとした吸収係数と光エネルギーとの関係線図

【図5】本発明の実施例により成膜されたp形およびn形 $\text{SiO}$ 膜の光導電率と $\text{CO}_2$ ガス流量比との関係線図

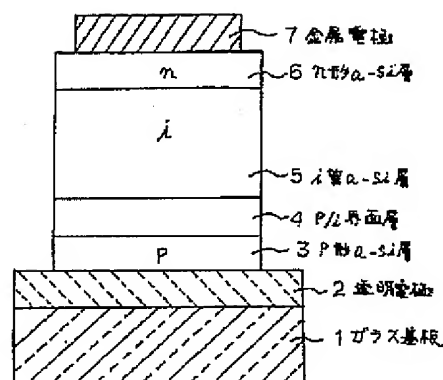
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明電極
- 3 p形a-Si層
- 4 p/i界面層
- 5 i質a-Si層
- 6 n形a-Si層
- 7 金属電極

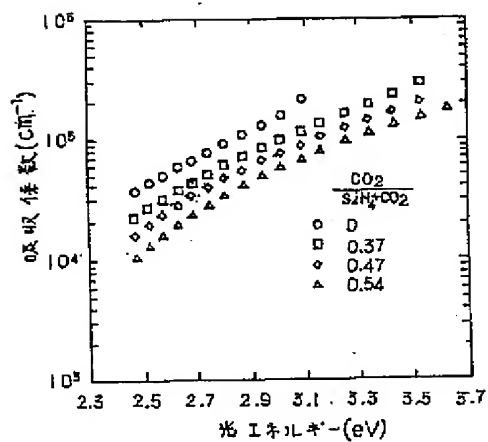
【図1】



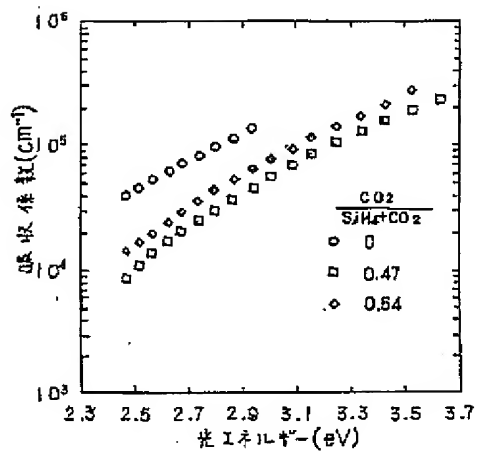
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

